ZUR KENNTNIS

DES BENACHBARTEN

TETRAMIDOTOLUOLS

UND SEINER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RICHARD RÖSEL

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

ZUR KENNTNIS

DES BENACHBARTEN

TETRAMIDOTOLUOLS

UND SEINER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

RICHARD RÖSEL

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1890.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für das an der Arbeit gezeigte rege Interesse, sowie Herrn Prof. Nietzki für die Anregung und den bewährten Rat, den er mir während meiner Studien stets zu Teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0107

Einleitung.

R. Nietzki und E. Hagenbach[1]) haben vor einigen Jahren ein Tetramidobenzol beschrieben, zu dem sie auf folgende Weise gelangten:

Zunächst versuchten sie vom p-Phenylendiamin ausgehend, ein Tetramidobenzol zu erhalten, indem sie in das acetylierte p-Phenylendiamin 2 Nitrogruppen einführten und Versuche anstellten, die Acetylgruppen zu entfernen, was ihnen jedoch nicht gelingen wollte. Durch Reduktion des genannten Körpers entstand eine Äthenylbase, welche ein Derivat des benachbarten Tetramidobenzols war. Erst durch Anwendung des m-Phenylendiamin erhielten sie ein Tetramidobenzol, indem sie das Acetylprodukt des Diamins in konzentrierte, destillierte Salpetersäure eintrugen, das Produkt auf Eis gossen und einen Dinitrodiacetylkörper erhielten, welcher bei der Reduktion das symmetrische Tetramidobenzol lieferte.

Um zu der benachbarten Modifikation zu gelangen, gingen R. Nietzki und L. Schmidt[2]) von dem Dichinoyltetroxim aus, welches bereits von H. Goldschmidt und J. Strauss[3]) näher beschrieben wurde und durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dinitrosoresorcin entstand. Hieraus erhielten sie bei normaler Reduktion ein benachbartes Tetramidobenzol, welches sich von der symmetrischen Modifikation durch den geringen basischen Charakter unterschied.

Der Zweck vorliegender Arbeit war der, ein Tetramidotoluol darzustellen, um die Kenntnis der Klasse der Tetramidokörper zu erweitern.

---

[1]) Berliner Berichte, XX, 328.
[2]) Berliner Berichte, XXII, 1648.
[3]) Berliner Berichte, XX, 3133.

Dinitro-diacetyl-m-Toluylendiamin.

Als Ausgangsmaterial wählte ich das von Tiemann[1]) schon näher beschriebene Diacetyl-m-Toluylendiamin, welches derselbe durch längeres Erhitzen von m-Toluylendiamin mit Eisessig erhielt. Durch Eintragen dieses Körpers in konzentrierte, destillierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,54, welche ich durch Destillieren von einem Teil konzentrierter Salpetersäure mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure darstellte, erhielt ich bei der Temperatur von 0° fast ausschliesslich das Mononitroprodukt.

Um zu dem Dinitroprodukte zu gelangen, erwies sich folgendes Verfahren als das vorteilhafteste: 30 Teile des Diacetylprodukts wurden mit 6 Teilen salpetersauren Harnstoffs innig gemengt und in kleinen Portionen in 180 gr destillierte Salpetersäure bei einer Temperatur zwischen 5 und 10° eingetragen; nachdem dann das Produkt noch einige Zeit auf Eis gestanden hatte, wurde es in viel Wasser gegossen. Das Dinitrodiacetyl-m-Toluylendiamin scheidet sich hierdurch in Form eines Krystallbreies aus; man saugt denselben ab und wascht mit Wasser gut nach. Die Verbindung ist in sämtlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Da das Produkt stets noch mehr oder weniger von dem Mononitroprodukt beigemengt enthält und letzteres sich gegen die beim Dinitroprodukt angewandten Lösungsmittel quasi analog verhält, so ist eine Trennung beider mit grossen Schwierigkeiten verbunden gewesen.

Eine Methode, die Nitrodiacetylkörper voneinander zu trennen, besteht darin, sie zu verseifen und das Verhalten der neu entstandenen Produkte gegen Lösungsmittel zu beobachten.

---

[1]) Berliner Berichte, III, 9 und 219.

Der Körper wurde in einem Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure 1 : 1 versetzt und längere Zeit auf 60° erwärmt, bis sich das Produkt völlig gelöst hatte, wobei ein starkes Entweichen von Essigsäure zu beobachten war. Durch Zusatz von viel Wasser fiel ein schöner goldgelber, feinkrystallinischer Körper aus, welcher, wie sich aus der weiter unten angegebenen Analyse ergiebt, ein Dinitrodiamin des Toluols darstellte. Das Mononitroprodukt findet sich in der schwefelsauren Lösung und fällt erst durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge aus.

Anstatt zur Abspaltung der Acetylgruppen konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden, welche überdies bei zu langer Einwirkung ein Verschmieren des Produktes veranlasste, versuchte ich nun auch die Verseifung mit verdünnter Alkalilösung durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde das aus Mono- und Dinitrokörper bestehende Produkt mit verdünnter Kalilauge längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, wobei sich das Gemenge mit rotgelber Farbe löste und nach einiger Zeit grosse goldgelbe Nadeln von Mononitro-m-Toluylendiamin abschied. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Säure neutralisiert, worauf sich das Dinitroprodukt in feinen hellgelben Nadeln absetzte.

Das nach dieser Methode abgeschiedene Dinitroprodukt wurde acetyliert und die Acetylverbindung mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Es bildet kleine weisse Krystalle, die bei einer Temperatur von über 300° schmelzen, indem sie sich gelb färben.

Bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen gab das Produkt der Bruttoformel $C_{11} H_{12} N_4 O_6$ entsprechend folgende Zahlen:

I. 0,1539 gr Substanz gaben 0,2523 gr Kohlensäure und 0,0617 gr Wasser;

II. 0,1606 gr Substanz gaben 0,2640 gr Kohlensäure und 0,0659 gr Wasser;

III. 0,1493 gr Substanz gaben 24,5 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 741,8 mm und einer Temperatur von 18°.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 44,59 %	44,71 %	44,83 %	—
H = 4,06 %	4,45 %	4,53 %	—
N = 18,92 %	—	—	18,87 %
O = 32,43 %	—	—	—

Ich untersuchte nun das Verhalten des Körpers gegen Oxydationsmittel:

5 gr des Körpers wurden mit einer wässerigen, ziemlich verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat längere Zeit geschüttelt und sich selbst überlassen, wobei jedoch keine besondere Veränderung zu beobachten war.

Ich erhitzte nun eine alkalische Lösung des Dinitrodiacetylkörpers auf dem Wasserbade unter langsamem Eintragen einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali. Hierbei schlägt die anfangs braune Farbe in Grün um, infolge der Bildung eines mangansauren Salzes; alsdann fügte ich etwas Alkohol hinzu, kochte die Lösung während einiger Minuten, filtrierte die Lösung von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und säuerte an. Es fiel ein gelber Körper aus, welcher sich als Dinitro-m-Toluylendiamin erwies; somit hatte nur die Abspaltung der sehr labilen Acetylgruppen stattgefunden.

Behandelte ich den Körper mit Chromsäure, indem ich ihn in konzentrierter Schwefelsäure löste und portionenweise gepulvertes Kaliumbichromat eintrug, so zersetzte er sich unter starker Gasentwicklung.

Dinitro-m-Toluylendiamin.

Dieser Körper, dessen Darstellungsweise ich bereits bei dem soeben beschriebenen Diacetylderivate gezeigt habe, bildet feine gelbe, mikrokrystallinische Nadeln. In konzentrierten Säuren löst er sich auf und scheidet sich durch Zusatz von Wasser wieder aus. Aus Eisessig, worin er sich sehr schwierig löst, kann er nicht umkrystallisiert werden, da er sich dabei acetyliert. Die einzige Reinigung des Produktes bestand in den beiden bereits angegebenen Methoden, indem man es in konzentrierter Schwefelsäure löste, mit viel Wasser versetzte, abfiltrierte und längere Zeit mit Wasser auswusch. Durch öftere Behandlung des Körpers auf diese Weise erhielt ich ihn zum Schlusse fast rein. Besser bewährte sich jedoch das Verfahren mit verdünnter Alkalilauge.

Der soeben besprochene Körper löst sich sehr leicht in verdünntem Alkali und scheidet sich durch Zusatz verdünnter Säuren in hellgelben, feinen Nädelchen wieder aus. Das so erhaltene Produkt ist weit reiner, als das nach der ersten Methode gereinigte, es enthält nur etwas anorganische Salze beigemengt, welche jedoch leicht durch Auskochen mit heissem Wasser beseitigt werden können.

Das so rein erhaltene Dinitroderivat wurde bei 100° getrocknet, zeigte einen Schmelzpunkt über 300° und gab bei der Analyse der Bruttoformel $C_6 H CH_3 (NO_2)_2 (NH_2)_2$ gemäss folgende Zahlen:

I. 0,1758 gr Substanz gaben 0,2572 gr Kohlensäure und 0,0650 gr Wasser;

II. 0,1445 gr Substanz gaben 33,4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 733 mm und bei einer Temperatur von 13°.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 39,62 %	39,90 %	—
H = 3,77 %	4,10 %	—
N = 26,42 %	—	26,72 %
O = 30,19 %	—	—

Tetramidotoluol.

Sowohl durch Reduktion des Dinitrodiacetyl-m-Toluylendiamin als auch aus dem Dinitro-m-Toluylendiamin erhielt ich ein Tetramidotoluol.

Praktisch verfährt man am besten so, dass man das vorher gut gereinigte Produkt mit Wasser oder besser mit konzentrierter Salzsäure anschlemmt und genügend verreibt, sodass der Körper in fein zerteiltem Zustande mit der Reduktionsflüssigkeit (Zinnchlorür in salzsaurer Lösung) in Berührung gebracht wird; durch längeres Einleiten von Salzsäuregas gelang es nicht, das Chlorid auszufällen.

Ich versuchte daher, ähnlich wie es R. Nietzki und L. Schmidt[1]) bei dem Tetramidobenzol angeben, durch Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure ein Sulfat zu erhalten. Ich versetzte die Reduktionsflüssigkeit mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und viel Alkohol, wodurch sich das Sulfat abschied.

Bei Zusatz von mehr konzentrierter Schwefelsäure fällt hauptsächlich ein Tetramidotoluol mit wechselnder Schwefelsäuremenge aus, wie es folgende Schwefelsäurebestimmung aus dem direkt gefällten Salze des Amins, welches umkrystallisiert und mit Alkohol ausgewaschen wurde, bestätigt:

0,1403 gr Substanz gaben 0,1455 gr Bariumsulfat, entsprechend 45,56 % H_2SO_4. Es ist jedoch und sogar sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass zunächst das später beschriebene viersäurige Sulfat ausfällt, das beim Waschen mit Alkohol Schwefelsäure verliert. Es löste sich wie das Tetramidobenzol schwer in Wasser, leicht in konzentrierter Salzsäure.

Das so erhaltene Tetramidotoluol wurde in mässig konzentrierter Salzsäure gelöst, filtriert und mit Alkohol gefällt;

[1]) Berliner Berichte, XXII, 1648.

auf diese Weise mehreremal umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen gab es die folgenden Zahlen:

I. 0,3072 gr Substanz lieferten 0,3820 gr Kohlensäure und 0,1730 gr Wasser;

II. 0,3787 gr Substanz gaben 0,4693 gr Kohlensäure und 0,1921 gr Wasser;

III. 0,1655 gr Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 742 mm und einer Temperatur von 14°;

IV. 0,1446 gr Substanz gaben 27,8 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 746 mm und einer Temperatur von 13°;

V. 0,2325 gr Substanz gaben 0,2198 gr Bariumsulfat;

VI. 0,2213 gr Substanz gaben 0,2087 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 33,60%	33,91%	33,80%	—	—	—	—
H = 5,60%	6,26%	5,63%	—	—	—	—
N = 22,40%	—	—	22,55%	22,63%	—	—
H_2SO_4 = 39,20%	—	—	—	—	39,42%	39,33%

Vor einem Jahre haben R. Nietzki und L. Schmidt[1]) durch Reduktion des Dichinoyltetroxims, welches von H. Goldschmidt und J. Strauss[2]) aus dem von Stenhouse und Groves[3]) näher beschriebenen Isonitrosoresorcin durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt wurde, das benachbarte Tetramidobenzol erhalten. Das so dargestellte Tetramidoderivat bereitete jedoch anfangs einige Schwierigkeiten; durch Einleiten von Salzsäuregas in die eingeengte Reduktionsflüssigkeit fiel nicht das erwartete Chlorid aus. Das Reduktionsgemisch wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und viel Alkohol versetzt, wobei sich ein Sulfat niederschlug, das in Wasser äusserst schwer löslich war.

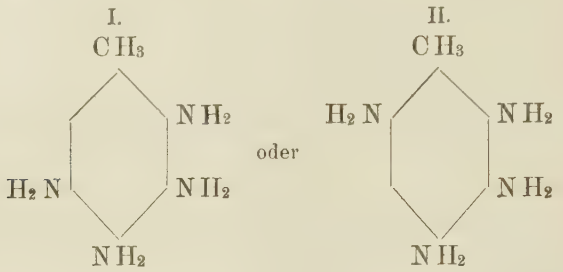
Schon das ähnliche Verhalten des von mir beschriebenen Tetramidotoluols aus Dinitro-m-Toluylendiamin liess vermuten,

[1]) Berliner Berichte, XXII, 1648.

[2]) Berliner Berichte, XX, 3133.

[3]) Annalen **203**, S. 294.

dass die Toluolverbindung das nächste Homologe dieses Tetramidobenzols sei. Dem aus dem angegebenen Dinitroderivat dargestellten Tetramidotoluol können beide folgende Konstitutionen zukommen:



Von diesen möglichen Konstitutionsformeln erwies sich nun I. späterhin als die richtige, mit anderen Worten, es bestätigte sich die erkannte Homologie.

Es stand mir nun der Weg offen, von einem Körper von bereits bekannter Konstitution auf Veranlassung des Herrn Prof. R. Nietzki ausgehend, zu dem benachbarten Tetramidotoluol zu gelangen. Ähnlich wie R. Nietzki und L. Schmidt vom Dinitrosoresorcin ausgingen, wählte ich das homologe Dinitrosoorcin, welches Stenhouse und Groves[1]) durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf eine Lösung von Orcin erhielten.

Zur Darstellung dieses Körpers habe ich folgendes einfachere Verfahren mit gutem Erfolg angewendet:

20 gr Orcin wurden in ca. 2 l Wasser, welches 20 bis 30 ccm mässig konzentrierte Essigsäure enthielt, gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung (in 100 Teilen der Lösung 15 Teile salpetrige Säure) tropfenweise versetzt. Der erste eintretende Tropfen färbt die ganze Flüssigkeit gelb; nachdem die berechnete Menge Natriumnitrit völlig eingetragen ist, lässt man das Gemisch, das während des Eintragens des Natriumnitrits durch Eis gekühlt war, noch 24 Stunden bei guter Kühlung stehen. Hierbei scheiden sich gelbbraune Krystalle von Dinitrosoorcin aus; man saugt dieselben ab, schlemmt sie mit Alkohol an, sodass auf 20 gr des Produktes 150 ccm

[1]) Annalen **188**, S. 353.

Alkohol kommen und fügt etwa 25 gr Hydroxylaminchlorhydrat hinzu; währenddem dann das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt wird, löst es sich auf und scheidet bei fortgesetztem Erwärmen ein feinkrystallinisches Produkt ab, welches dem äusseren Ansehen nach dem Dinitrosoorcin gleich ist. Es hatte sich jedoch das Toludichinoyltetroxim ausgeschieden, was ich nun der Reduktion unterwarf.

Es sei noch bemerkt, dass, wenn man bei der Darstellung des Dinitrosoorcins statt Essigsäure Salzsäure oder Schwefelsäure anwendet, sich das Produkt oft sofort ausscheidet, nie aber dann so rein wird wie das mittels Essigsäure erhaltene Produkt. Beim Eintragen in das Reduktionsgemisch von konzentrierter Salzsäure und Zinnchlorür in den berechneten Mengen löste sich das Tetroxim unter Erwärmung — um wenige Grade — auf. Wie ich schon an anderer Stelle betonte, eine Klumpenbildung möglichst zu vermeiden, so ist auch hier diese Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen. Nachdem die Hälfte des zu reduzierenden Körpers eingetragen war, brachte ich etwas metallisches Zinn dazu, um das gebildete Zinnchlorid wieder in Zinnchlorür überzuführen.

Die Reduktionsflüssigkeit versetzte ich nun mit wenig konzentrierter Schwefelsäure und viel Alkohol; es schieden sich wie bei dem vorher beschriebenen Tetramidotoluol schöne, krystallinische Blättchen aus, die sich in Alkohol und Wasser schwer, leicht dagegen in Salzsäure lösten.

Durch Zusatz von viel Alkohol zu der salzsauren Lösung schied sich das Produkt in reinem Zustande wieder aus.

Um das Salz für die Analyse rein zu erhalten, verfuhr ich wiederholt in der soeben angegebenen Weise. Ich erhielt es in fast farblosen, dünnen Blättchen, die sich an dem Lichte allmählich braun färbten.

Die auf diese Weise gereinigte Substanz wurde bei 100° getrocknet und erwies sich als das zweisäurige Sulfat, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht:

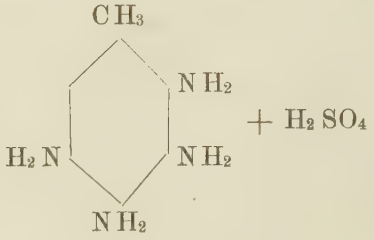
I. 0,1543 gr Substanz gaben 0,1911 gr Kohlensäure und 0,0851 gr Wasser;

II. 0,2032 gr Substanz gaben 39 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 740 mm und einer Temperatur von 12°;

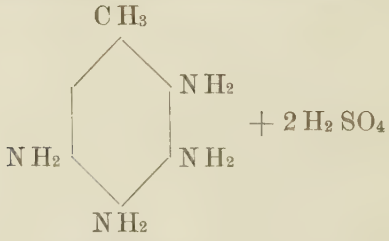
III. 0,2237 gr Substanz gaben 0,2119 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 33,60 %	33,78 %	—	—
H = 5,60 %	6,13 %	—	—
N = 22,40 %	—	22,49 %	—
H_2SO_4 = 39,20 %	—	—	39,50 %

Dem zuletzt beschriebenen Körper entspricht somit die Konstitution:



Tetramidotoluolsulfat (viersäuriges).



Um zu dem viersäurigen Sulfate zu gelangen, löste ich das oben beschriebene zweisäurige Salz in Salzsäure und setzte etwas konzentrierte Schwefelsäure und viel Alkohol hinzu. Ein zu grosser Überschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sich das Sulfat darin löst und selbst durch viel Alkohol sich nicht wieder ausscheiden lässt.

Das viersäurige Sulfat schied sich in braungelben Blättchen ab, welche sehr leicht ein Molekül Schwefelsäure ver-

lieren und in das zweisäurige Salz übergehen. Das viersäurige Salz, das leichter löslich ist, als das vorher beschriebene zweisäurige Sulfat, wurde auf ein Filter gebracht und mehreremale abwechselnd mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) und Alkohol gewaschen; noch besser gelang es durch Auswaschen mit Alkohol, welcher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt war. Der so behandelte Körper wurde bei 100° getrocknet und dann eine Schwefelsäurebestimmung in ihm vorgenommen.

0,1947 gr Substanz gaben 0,2613 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2 SO_4 = 56{,}32\ \%$	$55{,}98\ \%$

obgleich diese Bestimmung um 0,34 differiert, so ist dennoch kein Grund vorhanden, dem vorliegenden Körper die Formel

$$C_6 H CH_3 (N C_2)_4 2 H_2 SO_4$$

streitig zu machen, indem der Verlust an Schwefelsäure, wie bereits gesagt wurde, dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das viersäurige Salz sehr leicht zersetzlich ist und sich in das zweisäurige umwandelt.

Das viersäurige Salz des benachbarten Tetramidobenzols verhält sich analog.[1]) In Bezug auf das benachbarte Tetramidobenzol sei hier erwähnt, dass es ebenfalls schwach basische Eigenschaften besitzt, welche aus der Bildung der Salze hervorgehen.

[1]) Vergl. L. Schmidt: Das benachbarte Tetramidobenzol. Inaugural-Dissertation.

Einwirkung einiger Diketone auf das Tetramidotoluol.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass durch Einwirkung eines Diketons auf o-Diamine eine Reihe von Körpern gebildet wird, welche man mit dem von Hinsberg in die Wissenschaft eingeführten Namen als Chinoxaline bezeichnet. Das einfachste Glied derselben ist das aus Glyoxal und o-Phenylendiamin dargestellte Chinoxalin, das sich nach folgender Gleichung bildet:

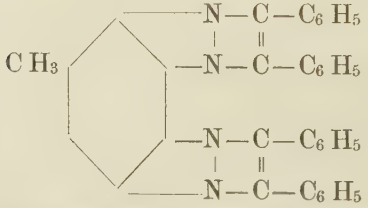
$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO.C\\|\\HO.C\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N=CH\\|\\N=CH\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die Körper dieser Klasse geben in konzentrierter Schwefelsäure gelöst charakteristische Farbenerscheinungen, welche oft verschiedene Nuancen durchlaufen; durch Wasser werden die Körper wieder gefällt.

Ich versuchte nun im Folgenden das Tetramidotoluol, in welchem paarweise zwei Amidogruppen in Orthostellung stehen, mit verschiedenen o-Diketonen in Reaktion treten zu lassen.

Tetramidotoluol und Benzil.

Tetraphenylmonomethylchinoxalin.



Dem Benzil kommt als Diketon folgende Formel zu:

$$\begin{matrix}C_6H_5-CO\\|\\C_6H_5-CO\end{matrix}$$

Es liess sich erwarten, dass dasselbe unter Austritt von Wasser ein Mono- oder ein Dichinoxalin liefert.

5 gr Tetramidotoluolsulfat wurden mit einigen Tropfen Salzsäure in Alkohol gelöst, mit 5 gr essigsaurem Natron versetzt und in die erhitzte Lösung, die zweckmässig vorher filtriert wird, eine konzentrierte alkoholische Lösung von Benzil gebracht. Schon durch Zusatz des genannten Diketons war eine rotbraune Färbung der Lösung eingetreten, woraus zu schliessen war, dass eine Reaktion eingetreten sei.

Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schieden sich feine Kryställchen von gelber Farbe ab, welche in Alkohol sowie in Eisessig schwer löslich waren.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst färbte sich das Produkt intensiv rot, nachdem es eine violette Übergangsfarbe durchschritten hatte.

Aus Eisessig mehreremale umkrystallisiert, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 225°.

Bei 120° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, erhielt ich folgende Zahlenwerte, welche der Bruttoformel $C_{35}\,H_{24}\,N_4$ entsprachen:

I. 0,1148 gr Substanz gaben 0,3549 gr Kohlensäure und 0,0547 gr Wasser;

II. 0,1329 gr Substanz gaben 12,8 ccm Stickstoff bei einem Luftdruck von 749,6 mm und einer Temperatur von 13°.

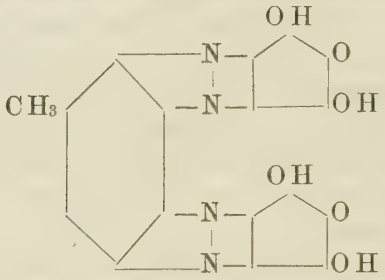
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 84,00 %	84,31 %	—
H = 4,80 %	5,29 %	—
N = 11,20 %	—	11,39 %

Hierdurch bestätigte sich, dass zwei Benzilreste eingetreten waren und dem gebildeten Chinoxalin die angeführte Konstitutionsformel entspricht.

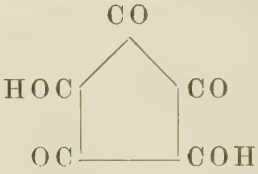
Das hierzu benutzte Tetramidotoluol war das aus Orcin dargestellte. Ich machte nun den analogen Versuch mit der aus m-Toluylendiamin erhaltenen Tetraminbase und erhielt ein Chinoxalin, von dem mir leider keine genügende Menge zu

Gebote stand, um eine Analyse vornehmen zu können. Ich begnügte mich daher mit dem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Den Schmelzpunkt fand ich infolge der nicht allzugrossen Reinheit statt bei 225° schon bei 222°. Das Verhalten gegen Schwefelsäure war ganz analog.

Tetramidotoluol und Krokonsäure.



Die Krokonsäure, die sich bei der alkalischen Oxydation von Hexaoxybenzol bildet, reagiert mit o-Diaminen, den übrigen o-Diketonen analog und wird ihr folgende Konstitution beigelegt:



In eine konzentrierte wässerige Lösung des Tetramidotoluols wurde eine Lösung von krokonsaurem Kali eingetragen. Schon beim Vermischen färbte sich die Flüssigkeit braun und schied nach einigem Stehen braunschwarze Krystalle ab, welche sich in sämtlichen Lösungsmitteln schwer lösten.

Zur Reindarstellung nahm ich beide Reagentien in vollständig reinem Zustande, wusch das gebildete Azin mit viel heissem Wasser aus, trocknete es bei 100° und erhielt bei der Analyse folgende Zahlenwerte:

I. 0,1087 gr Substanz gaben 0,2225 gr Kohlensäure und 0,0227 gr Wasser;

II. 0,1530 gr Substanz gaben 0,3128 gr Kohlensäure und 0,0314 gr Wasser;

III. 0,1625 gr Substanz gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 743,9 mm Luftdruck und einer Temperatur von 11°.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 56,04 %	55,83 %	55,76 %	—
H = 2,19 %	2,31 %	2,28 %	—
N = 15,38 %	—	—	15,56 %
O = 26,39 %	—	—	—

Die gefundenen Zahlen deuten darauf hin, dass das Azin die Bruttoformel C_{17} H_8 N_4 O_6 besitzt, was für den Eintritt zweier Krokonsäurereste spricht.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte auch dieses Azin eine Rotfärbung, die dann in Braun umschlug.

Ich versuchte nun zur Bildung weiterer Azine Phenanthrenchinon, sowie Brenztraubensäure in Reaktion zu bringen; es schieden sich zwar hierbei azinartige Körper ab, die aber sehr schwer löslich waren und nicht in geeigneter Form erhalten werden konnten, weshalb eine nähere Untersuchung unterblieb. Diacetyl erzeugte in einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Tetramidotoluol einen prachtvollen, in gelben Nadeln krystallisierenden Niederschlag. Da mir aber zu wenig von diesem Diketon zur Verfügung stand, so war ich genötigt, von einer weiteren Untersuchung abzusehen.

In Bezug auf die von R. Nietzki und L. Schmidt[1]) dargestellten Azine resp. Chinoxaline finden wir, dass aus der Schwerlöslichkeit, den meisten Lösungsmitteln gegenüber, sich eine engere Zusammengehörigkeit beider erkennen lässt und sie sich von der symmetrischen Modifikation gerade in der Azinbildung wesentlich unterscheiden.

R. Nietzki und E. Müller[2]) haben bereits gezeigt, dass durch die Einwirkung eines Diketons auf das symmetrische Tetramidobenzol bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Diketonrest in Reaktion tritt, während es in der Wärme gelang, zwei Reste einzuführen; so haben sie aus Diacetyl sowie aus Benzil neben dem Monochinoxalin stets das Dichinoxalin erhalten.

Bei dem benachbarten Tetramidobenzol, sowie Tetramidotoluol entstanden jedoch momentan Dichinoxaline.

[1]) Berl. Berichte, XXII, 1650. – [2]) Berl. Berichte, XXII, 440.

Tetramidotoluol und Essigsäureanhydrid.

Triacetylmonoäthenyltetramidotoluol.

$C_{15}\ H_{20}\ N_4\ O_4$.

Zur Darstellung des soeben genannten Körpers richtete ich mich im allgemeinen nach der von R. Nietzki und L. Schmidt gegebenen Methode:

Zu 5 gr Tetramidosulfat wurde etwa die Hälfte dieses Gewichtes an entwässertem essigsauren Natron gegeben, mit etwas Eisessig versetzt und ein geringer Überschuss an Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Das Gemisch erhitzte sich und wurde am besten in einem Kölbchen längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Produkt fast farblos geworden war. Ich verdünnte hierauf mit Wasser, filtrierte und dampfte das Filtrat bis zur Syrupkonsistenz ein; hierdurch wurde die überschüssige Essigsäure, in der die Base leicht löslich ist, vertrieben. Der Rückstand wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, wobei ein in feinen, weissen Nadeln krystallisierendes Produkt erhalten wurde.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln überaus leicht löslich und schmilzt bei 305°.

Bei 100° getrocknet führte mich die Analyse zu folgender Bruttoformel: $C_{15}\ H_{20}\ N_4\ O_4$.

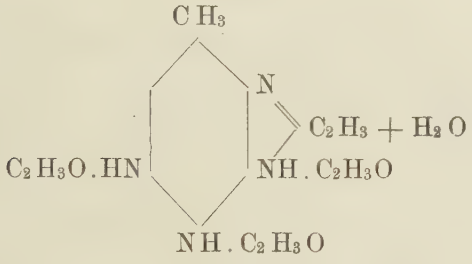
I. 0,1940 gr Substanz gaben 0,4012 gr Kohlensäure und 0,1180 gr Wasser;

II. 0,1344 gr Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei einem Luftdruck von 741 mm und einer Temperatur von 13°.

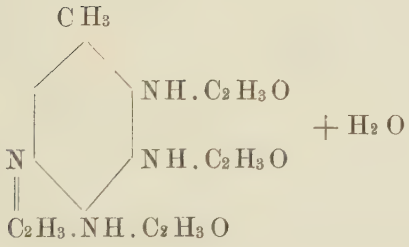
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 56,25 %	56,40 %	—
H = 6,25 %	6,78 %	—
N = 17,50 %	—	17,40 %
O = 20,00 %	—	—

Die gegebene Bruttoformel gilt nun sowohl für ein Tetraacetylderivat, als auch für eine Triacetylmonoäthenylbase des Tetramidotoluols, mit dem Bemerk, dass bei letztgenanntem Körper ein Wassermolekül angelagert gedacht werden muss.

Da sich der soeben beschriebene Körper leicht in verdünnten Säuren löst, so ist die Annahme einer Äthenylbase begründet. Demgemäss hat der genannte Körper folgende Konstitution:



oder



Das aus dem m-Toluylendiamin dargestellte Tetramidotoluolacetylprodukt zeigte den gleichen Schmelzpunkt 305° und verhielt sich analog.

Monoäthenyldiacetyltetramidotoluol.

$C_{13}H_{16}N_4O_2$.

Löst man den oben beschriebenen Körper in verdünnter Salzsäure und versetzt diese salzsaure Lösung mit einem geringen Überschuss von Ammoniak, so scheiden sich nach einigem Stehen schöne, weisse Blättchen aus, die bei 282° schmelzen. Der neu entstandene Körper war aber so leicht in Wasser

löslich, dass er sich aus der konzentrierten Lösung nicht wieder abschied; ein Eindampfen zur Trockene führte zu einem sehr salmiakhaltigen Produkte.

Da es so nicht möglich war, eine grössere Menge der Substanz rein zu erhalten, so musste von einer Analyse abgesehen werden.

Pikrat.

$C_{13} H_{16} N_4 O_2 . C_6 H_2 (N O_2)_3 O H.$

Versetzt man die wässerige Lösung des Körpers mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure, so scheiden sich sofort kleine Krystalle ab, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren lassen. Die mehrmals auf diese Weise gereinigte Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

I. 0,1418 gr Substanz gaben 0,2520 gr Kohlensäure und 0,0582 gr Wasser;

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,20 %	48,47 %
H = 4,01 %	4,56 %

Die Analyse führte zur Bruttoformel

$C_{13} H_{16} N_4 O_2 . C_6 H_2 (N O_2)_3 . O H$

und begründete hierdurch, dass die oben erwähnte leicht lösliche Substanz das Monoäthenyldiacetyltetramidotoluol war.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle einen misslungenen Versuch, eine Äthenylbase aus dem Dinitrodiacetyl-m-Toluylendiamin darzustellen, zu erwähnen.

15 gr des soeben genannten Körpers wurden versuchsweise nach und nach in ein Gemisch von kalter, konzentrierter Salzsäure und Zinnchlorür eingetragen, wobei jedoch keine allgemeine Lösung des eingetragenen Körpers stattfand, sondern hierzu ein Erwärmen auf mindestens 30° erforderlich war; es trat nun sofort Lösung der Substanz unter starker Schwarzfärbung ein. Es sei bemerkt, dass eine Klumpenbildung des einzutragenden Körpers möglichst zu vermeiden ist, da dieselbe leicht eine Verharzung herbeiführen kann, ebenso soll die Tem-

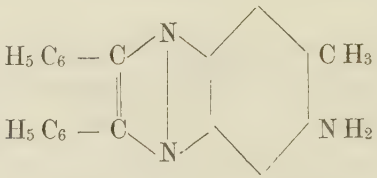
peratur nie über 50° steigen, da in diesem Falle ein Verschmieren des Reduktionsproduktes eintritt.

Nachdem alles eingetragen war, konzentrierte ich die Reduktionsflüssigkeit und leitete Salzsäuregas ein; es schied sich jedoch nichts ab, durch Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure und viel Alkohol jedoch fielen schöne Krystallblättchen aus, die sich sehr schnell auf dem Boden des Gefässes absetzten.

Der auf diese Weise dargestellte Körper löste sich schwer in Alkohol, dagegen sehr leicht in verdünnter Salzsäure, woraus er sich durch Zusatz von Alkohol wieder in der ursprünglichen Form ausschied. Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Körpers gab Zahlen, die der Bruttoformel eines Tetramidotoluolsulfats entsprachen.

Ich habe also in diesem Falle keine Anhydrobase erhalten, sondern der Reduktion ging die Abspaltung der Acetylgruppen voran und das so gebildete Dinitrodiamidoderivat lieferte das Tetramidotoluol.

Amidodiphenylmonomethylchinoxalin.



Vor etwa 17 Jahren wurde bereits das Mononitrodiacetyl-m-Toluylendiamin von Tiemann[1]) und etwas später von Ladenburg[2]) beschrieben, ohne dass in jener Abhandlung etwas näheres über dessen Reduktion zu finden ist. Ich wollte nun durch Reduktion zu einer Äthenylbase des Triamidotoluols gelangen und schlug zu diesem Zwecke folgenden Weg ein:

20 gr des genannten Körpers wurden mit etwas Salzsäure fein verrieben, sodass eine dünnflüssige Paste entstand; dieselbe wurde nach und nach in ein Reduktionsgemisch von der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen, wobei das Gemisch eine gold- bis braungelbe Farbe annahm, aber nur einen geringen Teil des zu reduzierenden Körpers löste. Eine Lösung des Produktes wurde jedoch durch Erwärmen auf ca. 40° bewirkt.

Nachdem die Hälfte des Nitroderivates eingetragen war, setzte ich etwas metallisches Zinn dazu und erhitzte noch während einiger Zeit, wobei die anfänglich braune Farbe in eine hellgelbe, fast farblose umschlug.

Das Reduktionsgemisch wurde nun eingeengt, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es schied sich hierbei eine feine, bräunlich gefärbte Krystallmasse ab, welche sich sehr leicht in Wasser und ver-

[1]) Berliner Berichte, III, 217.
[2]) Berliner Berichte, VIII, 1211.

dünnten Säuren löste. Diese Lösung gab mit Eisenchlorid, sowie mit Kupfervitriol eine schöne rote Färbung.

Um nun zu der Base resp. zu einem Salz derselben zu gelangen, leitete ich längere Zeit in die konzentrierte Lösung des Zinnchloriddoppelsalzes Salzsäuregas ein; es schieden sich zunächst keine Krystalle aus, wohl aber nach einigem Stehen; dieselben waren jedoch so leicht löslich in Wasser, dass ich gezwungen war, ein anderes Salz darzustellen; das Zinnchloriddoppelsalz wurde getrocknet, in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure etwas angesäuert und das Zinn durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt; das Filtrat wurde rasch eingedampft, mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol versetzt, wobei sich ein weisser, krystallinischer Körper ausschied, der sich leicht in verdünnter Salzsäure löste und durch Alkohol wieder ausfiel.

Leider war der entstandene Körper, so oft man ihn auch auf die angegebene Weise zu reinigen versuchte, stets durch etwas anorganische Substanzen verunreinigt. Der schon durch den Sauerstoff der Luft hervorgebrachten Rotfärbung des Produktes wurde nun grössere Aufmerksamkeit geschenkt.

Ich beobachtete, dass durch Zusatz von essigsaurem Natron und Eisenchlorid die Färbung eine weit intensivere wurde, ohne dass jedoch ein Körper ausgefallen wäre, selbst nicht durch Aussalzen mit Chlornatrium. — Eine neue von Zinn befreite, stark konzentrierte Lösung wurde mit essigsaurem Natron versetzt und während einiger Stunden einem Luftstrome ausgesetzt. Das Oxydationsprodukt ist jedoch so löslicher Natur, dass es sich nicht in geeigneter Form abscheiden liess.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, was für ein Derivat des Mononitrodiacetyl-m-Toluylendiamins vorlag.

Der Theorie nach konnte es eine Äthenylbase sein, welche ähnlich der bereits beschriebenen Monoäthenyldiacetyltetramidotoluolbase sehr leicht löslich wäre, oder es konnten sich auch, wie wir es bei dem Dinitrodiacetylmetatoluylendiamin gesehen haben, die Acetylgruppen in der warmen, konzentrierten Salzsäure zunächst abgespalten haben, und es wäre das Mononitro-m-Toluylendiamin, welches sich hierbei intermediär gebildet hätte, in ein Triamidotoluol übergeführt worden.

Wie bereits Ladenburg[1]) gefunden hat, löst sich der Diacetylmononitrokörper in konzentrierter Säure auf unter Bildung des Mononitroderivats. Es hatte sich in diesem Falle ein Triamidotoluol gebildet, welches Ruhemann[2]) durch Reduktion von Mononitrodiamidotoluol erhielt. Wenn das Triamidotoluol ein amidiertes o-Diamin ist, so muss es mit Diketonen, wie wir bereits an anderer Stelle gesehen haben, ein Chinoxalinderivat liefern.

5 gr Triamidotoluolsulfat wurden mit eben so viel essigsaurem Natron in Alkohol gelöst, erhitzt und mit einer konzentrierten Benzillösung versetzt; es trat hierdurch eine schwache Rotfärbung ein, aber keine Fällung. Erst durch einen Zusatz von wenig Wasser schied sich ein gelber Körper ab, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser dagegen leicht löslich war. In Alkohol löste sich das Produkt mit gelber Farbe, indem die Lösung eine hellgrüne Fluorescenz zeigte. Mit Schwefelsäure erhielt ich zunächst eine violette, dann eine grüne und endlich eine orangerote Färbung. Anstatt das Triamidotoluol rein zu verwenden, kann man auch direkt die Reduktionsflüssigkeit mit Benzil versetzen, um zu dem Chinoxalin zu gelangen.

Bei 100° getrocknet gab es bei der Analyse der Bruttoformel $C_{21}H_{17}N_{42}$ gemäss folgende Zahlen:

I. 0,1078 gr Substanz gaben 0,3215 gr Kohlensäure und 0,0544 gr Wasser;

II. 0,1551 gr Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei einem Luftdruck von 757 mm und einer Temperatur von 15°.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 81,02 %	81,34 %	—
H = 5,47 %	5,71 %	—
N = 13,51 %	—	13,76 %

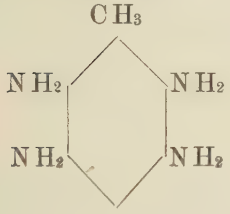
Witt hat aus dem Triamidobenzol durch Einwirkung von β-Naphtochinon sowie Benzil amidierte Azinkörper erhalten, die er Eurhodine nannte. Man kann daher das aus dem Triamidotoluol erhaltene Azin ebenfalls in die Reihe der Eurhodine stellen, da ihm die oben angegebene Konstitution zukommt.

[1]) Berl. Berichte, VIII, 1211. — [2]) Berl. Berichte, XIV, 2657.

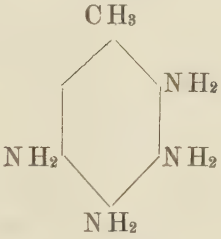
Theoretische Schlussbetrachtung.

Durch Einführung von vier Amidogruppen in das Toluol können folgende drei isomere Verbindungen entstehen:

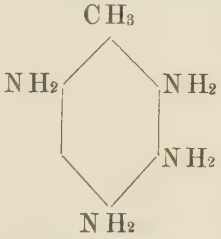
symmetrisch



benachbart



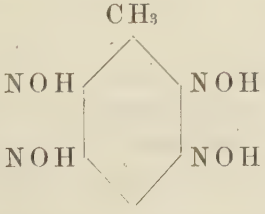
asymmetrisch



Da ich nun in vorliegender Arbeit vom m-Toluylendiamin ausging, war die symmetrische Form des Tetramidoderivates ausgeschlossen; es konnte somit nur die benachbarte oder die asymmetrische Modifikation sein.

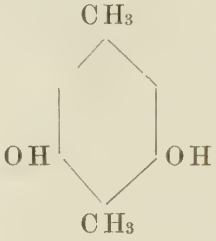
Da das Tetramidotoluol auf diesem Wege jedoch nur in geringen Mengen zu beschaffen war, versuchte ich mir genügendes Material dadurch darzustellen, dass ich vom Toludichinoyltetroxim ausging, also in analoger Weise wie R. Nietzki und L. Schmidt ihr Tetramidobenzol erhielten.

H. Goldschmidt und J. Strauss[1]) haben nämlich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoorcin ein Toludichinoyltetroxim erhalten, dem sie folgende Konstitutionsformel zukommen liessen:

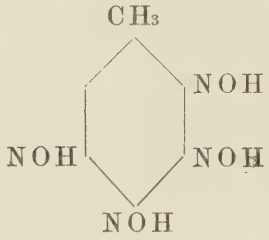


[1]) Berl. Berichte, XX, 1607.

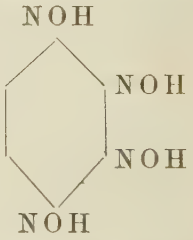
Indem St. v. Kostanecki[1]) von der allgemeinen Regel ausging, dass die Isonitrosogruppe, ähnlich der Azogruppe, sich zu einer Hydroxylgruppe in die Parastelle begiebt, versuchte er in das β-Orcin, gewöhnlich β-Xyloorcin genannt, zwei Isonitrosogruppen einzuführen, wobei die Reaktion in gleicher Weise verlaufen sollte, da die beiden Parastellungen zur Hydroxylgruppe unbesetzt sind.



Es gelang jedoch stets nur ein Monoderivat zu erhalten. Die Ursache des Nichteintretens der zweiten Isonitrosogruppe schrieb er der in p-Stellung befindlichen Methylgruppe zu und gelangte so zu der Überzeugung, wie er durch weitere Untersuchungen der Dinitrosoderivate des Cresorcins nachwies, dass die erste eintretende Isonitrosogruppe zur Hydroxylgruppe die p-Stelle einnimmt, die zweite hingegen zur ersten die m-Stellung. — So hat Kostanecki durch seine interessanten Versuche zur Genüge bewiesen, dass dem Toludichinoyltetroxim,



sowie dem Dichinoyltetroxim

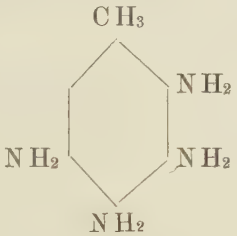


die benachbarte Stellung zukommt. — Diese Schlussfolgerung wird noch durch die beiden Tetramidobenzole unterstützt, welche dadurch genügend unterschieden sind, dass es gelang, das von R. Nietzki und E. Hagenbach dargestellte Tetramidobenzol

[1]) Berl. Berichte, XX, 3133.

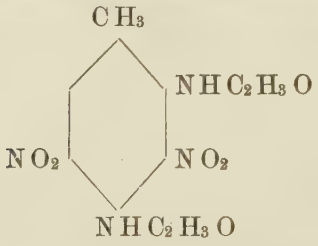
in die Nitranilsäure überzuführen, sodass demselben die symmetrische Konstitution zuerteilt werden musste, während dem von R. Nietzki und L. Schmidt aus Dichinoyltetroxim erhaltenen Körper nur die benachbarte Stellung angewiesen werden konnte, da beide Tetramidoderivate wohl Diazine bildeten, was auf die Gegenwart je zweier benachbarter Amidogruppen hinwies, aber sich im allgemeinen Verhalten durchaus verschieden verhielten.

Da nun beide in vorliegender Arbeit beschriebene Tetramidotoluole identisch sind, so kommt ihnen aus gesagten Gründen folgende Konstitution zu:



Zusammenstellung der Resultate.

1. Diacetylmetatoluylendiamin bildet bei der Nitrierung mit konzentrierter rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,54 bei der Temperatur von 5—10° einen Dinitrokörper, das Dinitrodiacetylmetatoluylendiamin:



2. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (1:1) auf ca. 40° wurden die beiden Acetylgruppen abgespalten und es entstand das Dinitro-m-Toluylendiamin:

$$C_6H \cdot CH_3 \cdot (NH_2)_2 \cdot (NO_2)_2.$$

3. Durch Reduktion des Körpers erhielt ich das benachbarte Tetramidotoluol, welches wegen seiner geringen Basicität als zweisäuriges Sulfat abgeschieden wurde. Diesem kommt folgende Formel zu:

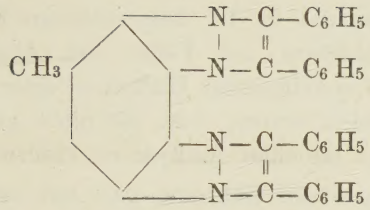
$$C_6H \cdot CH_3 \cdot (NH_2)_4 + H_2SO_4.$$

4. Durch Reduktion des Toludichinoyltetroxims erhielt ich ebenfalls ein zweisäuriges Tetramidosulfat.

5. Bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung des zweisäurigen Sulfats in Salzsäure und nachherigem Fällen mit Alkohol bildete sich das viersäurige Salz:

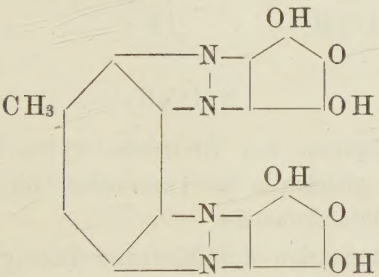
$$C_6H \cdot CH_3 \cdot (NH_2)_4 + 2\ H_2SO_4.$$

6. Mit Benzil reagiert das Tetramin (sub 4.) unter Bildung eines Azins von der Formel:



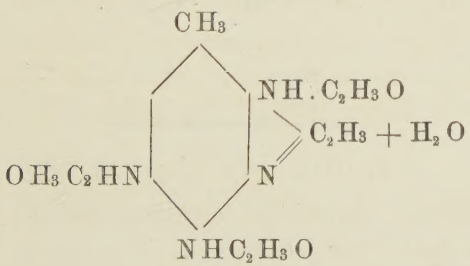
7. Das unter 3. angeführte Tetramidotoluol bildet ebenfalls ein Azin mit dem gleichen chemischen Verhalten und Schmelzpunkt 225°.

8. Mit Krokonsäure in wässeriger Lösung zusammengebracht scheiden sich nach einiger Zeit schwarzbraune Krystalle ab, die äusserst schwer löslich sind; der Körper ist, wie die soeben beschriebene Base, ein Azin von der Formel:

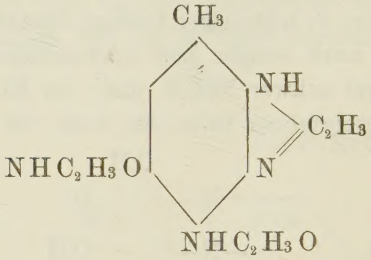
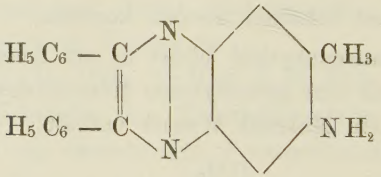


9. Als Orthodiamin bildet es mit Phenanthrenchinon sowie mit Brenztraubensäure azinartige Körper, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in der für eine Analyse genügenden Reinheit erhalten werden konnten.

10. Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein Acetylderivat, welches man als eine triacetylierte Monoäthenylbase auffassen kann und ein Molekül Wasser enthält:



11. Durch Lösen des in 10. beschriebenen Körpers in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhielt ich feine, krystallinische Blättchen einer Substanz, die so leicht löslich waren, dass sie nicht gereinigt werden konnten, um sie einer Analyse zu unterwerfen.
12. Die Lösung dieser Substanz gab mit einer wässerigen konzentrierten Lösung von Pikrinsäure ein Pikrat von der Formel: $C_{13}H_{16}N_4O_2 . C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$; die Formel der sub 11. genannten Base ist somit:



13. Durch Reduktion des Dinitrodiacetyl-m-Toluylendiamins erhielt ich gleichfalls das Tetramidotoluol, keine Äthenylbase, wie ich erwartete.
14. Bei der Reduktion des Mononitrodiacetylproduktes entstand Triamidotoluol.
15. Benzil reagiert mit Triamidotoluol unter Bildung eines Azins resp. eines Eurhodins von der Zusammensetzung: